

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.07.006

钛酸酯改性角果藜/环氧树脂复合材料的制备及性能

樊东焱^{1,2}, 马扶宸^{1,2}, 杜涛^{1,2}, 朱智慧^{1,2}, 钱大益^{1,2}, 宋剑斌^{1,2}

(1. 伊犁师范大学化学化工学院, 新疆伊宁 835000; 2. 新疆维吾尔自治区生物质资源清洁转化与高值利用重点实验室, 新疆伊宁 835000)

摘要: 随着世界各国对环境保护的重视, 可再生、可降解的天然植物纤维复合材料逐渐成为研究焦点。为探究天然植物纤维的规模化利用, 选取新疆地区角果藜为研究对象, 通过钛酸酯偶联剂(NDZ-201)的表面改性, 借助模压工艺制备角果藜/环氧树脂(50/50)复合材料。凭借傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪、万能力学试验机、邵氏硬度计、扫描电子显微镜(SEM)和动态热机械分析(DMA)仪等研究角果藜纤维表面改性对复合材料力学性能、结构形态和热稳定性的影响。FTIR 结果表明, 经偶联剂处理后, 角果藜纤维表面羟基含量减少, 且出现 Ti—O 吸收峰; 随着 NDZ-201 质量分数的增加, 复合材料的力学性能逐渐增加, 并在 NDZ-201 的质量分数为 1% 时, 复合材料的弯曲强度(73.3 MPa)和硬度(93.8HD)达到最大值, 与未改性相比, 分别提高了 21.8% 和 6.0%; SEM 结果证实, 经偶联剂处理的角果藜纤维在环氧树脂基体中的排列更加整齐有序, 且材料中无孔洞; DMA 结果表明, 改性后复合材料的储能模量得到进一步提高, 玻璃化转变温度由 94 °C 上升到 98 °C, 表明经过偶联剂改性后, 角果藜与环氧树脂之间作用力进一步加强, 这是由于环氧树脂分子链段运动受到抑制所致。

关键词: 钛酸酯; 角果藜; 环氧树脂; 力学性能; 微观形貌

中图分类号: TQ322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)07-0037-06

Preparation and properties of titanate-modified ceratocarpus arenarius/epoxy composites

FAN Dongyan^{1,2}, MA Fuchen^{1,2}, DU Tao^{1,2}, ZHU Zhihui^{1,2}, QIAN Dayi^{1,2}, SONG Jianbin^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, YiLi Normal University, Yining 835000, China;

2. Xinjiang Key Laboratory of Clean Conversion and High Value Utilization of Biomass Resources, Yining 835000, China)

Abstract : With the world's attention to environmental protection, renewable and degradable natural plant fibre composites have gradually become the focus of research. In order to explore the large-scale utilization of natural plant fibre, ceratocarpus arenarius from Xinjiang region as the research object was selected, and ceratocarpus arenarius/epoxy resin (50/50) composite was prepared with the help of moulding process through the surface modification of titanate coupling agent (NDZ-201). The effects of ceratocarpus arenarius fibre surface modification on the mechanical properties, structural morphology and thermal stability of the composites were investigated by means of fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), universal mechanical tester, shore hardness tester, scanning electron microscope (SEM), and dynamic mechanical analyser (DMA), etc. FTIR analysis show that Ti—O absorption peaks appear in the treated ceratocarpus arenarius fibre and the hydroxyl content on the fibre surface is reduced. Mechanical testing of the composites confirm the mechanical strength enhancement with increasing NDZ-201 mass fraction of modified ceratocarpus arenarius fibre, and the flexural strength (73.3 MPa) and hardness (93.8 HD) of the composites reaches the maximum values at 1% mass fraction of NDZ-201, which are 21.8% and 6.0% higher than those of the unmodified composites. The SEM results confirm that the ceratocarpus arenarius fibre treated with the coupling agent are more neatly and orderly arranges, and there are no holes in the material. The DMA results show that the energy storage modulus of the modified composites is further improved and the glass transition temperature of the composites is increased from 94 °C to 98 °C. This indicates that after modification with coupling agents, the interaction force between the ceratocarpus arenarius and epoxy resin is further strengthened, and the movement of epoxy resin molecular segments is inhibited.

Keywords : titanate ; ceratocarpus arenarius ; epoxy resin ; mechanical property ; microstructure

基金项目: 伊犁师范大学校级科研项目(2023YSZD001)

通信作者: 宋剑斌, 博士, 教授, 主要从事高分子改性、生物质复合材料、电磁屏蔽的研究

收稿日期: 2024-04-09

引用格式: 樊东焱, 马扶宸, 杜涛, 等. 钛酸酯改性角果藜/环氧树脂复合材料的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(7): 37-42.

FAN Dongyan, MA Fuchen, DU Tao, et al. Preparation and properties of titanate-modified ceratocarpus arenarius/epoxy composites[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(7): 37-42.

随着社会经济的快速发展,环境保护及资源的合理有效利用已成为全球经济发展的核心议题。在这一背景下,天然植物纤维因具有可再生、可降解等独特优势,逐渐成为了人们研究的焦点之一。与此同时,环氧树脂也因其出色的力学性能和良好的耐受性,被广泛用作复合材料的基体材料。将这两者结合,使得复合材料具备了植物纤维和环氧树脂的高强度、高模量、良好的耐疲劳性等特点,同时由于植物纤维的引入而表现出的可降解性,不仅有助于环境保护,更能实现资源的合理有效利用,符合全球经济发展的主要议题^[1-2]。

然而天然植物纤维与高分子树脂基体之间的相容性差,因此纤维的表面改性对改善复合材料的力学性能尤为重要^[3-4]。研究表明通过适当的物理或化学方法可有效改善植物纤维与高分子之间的界面性能,从而提高复合材料的综合性能^[5]。Ariawan等^[6]使用空气干燥箱对洋麻纤维进行热处理,结果发现洋麻纤维/不饱和聚酯复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量均得到了明显提升,且吸水率降低。Brugnago等^[7]通过蒸汽爆破处理甘蔗渣纤维,大大减少了其中半纤维素和酸溶性木质素含量,从而提高了甘蔗纤维/不饱和聚酯复合材料的力学性能、热稳定性和吸湿性。Liu等^[8]通过等离子体技术提高苧麻纤维表面润度和粗糙度,改善树脂与纤维的界面性能。邓华等^[9]采取微波辐射方法对秸秆纤维进行改性,提高了纤维表面粗糙度,从而增强其与高密度聚乙烯之间的互穿深度及界面力学互锁性。马扶宸等^[10]对薰衣草蒸馏废渣进行碱化改性,去除其表面脂类等物质成分,提高了与环氧树脂的结合能力,增强了薰衣草蒸馏废渣/环氧树脂复合材料的力学性能。Zegaoui等^[11]使用硅烷偶联剂处理大麻纤维,改善纤维与基体的相容性,增强了复合材料的力学性能。

相较于硅烷偶联剂,钛酸酯偶联剂对填料的适用范围更广,能够处理多种类型的植物纤维,具有更大的灵活性和通用性。因此笔者选取钛酸酯偶联剂NDZ-201改性角果藜纤维,并借助模压工艺制备角果藜/环氧树脂复合材料,环氧树脂中的羟基等极性基团可改善与角果藜之间界面性能。通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪、万能力学试验机、邵氏硬度仪、扫描电子显微镜(SEM)、动态热机械分析(DMA)仪等手段,探究NDZ-201对复合材料力学性

能、结构形态及热稳定性的影响。为天然植物纤维的高值化应用和复合材料在不同工业领域和场景代替传统木制、金属材料奠定理论基础和应用指导。

1 实验部分

1.1 主要原材料

环氧树脂:E-51,南通星辰合成材料有限公司;
环氧固化剂(二亚乙基三胺-丁基缩水甘油醚共聚物):593,中石化巴陵石油化工有限公司;
钛酸酯偶联剂:NDZ-201,东莞市康锦新材料有限公司;
角果藜:新疆地区野外采集。

1.2 主要仪器及设备

FTIR仪:Cary 630,美国Agilent有限公司;
万能力学试验机:UTM-1432S,承德市金健检测仪器有限公司;
邵氏硬度计:D型,广东久量光电科技有限公司;
SEM:Quattro S,美国赛默飞世尔科技公司;
DMA仪:Q800,美国TA公司。

1.3 试样制备

首先将角果藜用破碎机粉碎,筛选其中250~380 μm 的角果藜纤维,放入80 $^{\circ}\text{C}$ 干燥箱中烘干24 h;然后将角果藜纤维浸没在盛有无水乙醇容器中,升温至70 $^{\circ}\text{C}$,分别以复合材料总质量的0%,0.5%,1%,2%,3%加入钛酸酯偶联剂,持续搅拌2 h后过滤取出,放入80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱烘干24 h,取出待用;最后称取定量的改性角果藜纤维(复合材料总质量50%)放入环氧树脂(含固化剂)中剧烈搅拌5 min,静置5 min后转移至平板硫化机中,在70 $^{\circ}\text{C}$,8 MPa的压力下固化1 h,取出试样冷却至室温,用带锯机切成测试样条备用。

1.4 测试与表征

FTIR分析:采用FTIR透射法测量NDZ-201和经NDZ-201处理前后的角果藜纤维,波数范围在600~4 000 cm^{-1} 。

力学性能测试:复合材料的弯曲强度和硬度分别按照GB/T 9341-2008和GB/T 2411-2008测试,室温环境每组测试5个,取平均值。

形貌分析:采用SEM观察复合材料弯曲断面,样品经液氮淬火后,断裂面经喷金处理。

动态热力学分析:采用DMA分析储能模量和

基体之间的界面结合,降低复合材料的整体强度。

硬度是指材料抵抗残余变形和反破坏的能力,也是衡量材料强度的一项重要性能指标。图5为不同含量NDZ-201改性复合材料的硬度。由图5可以看出,使用NDZ-201处理后复合材料的硬度得到了提高。纯环氧树脂的硬度为85.7HD,未使用NDZ-201处理的环氧树脂复合材料的硬度为88.5HD,相比于纯环氧树脂提高了3.3%,而使用1%NDZ-201处理的样板材料硬度达到最高值,为93.8HD,相比纯环氧树脂提高了9.5%,相比于未使用NDZ-201的样板材料提高了6.0%,结果表明,使用1%NDZ-201处理的角果藜纤维对复合材料的硬度增强,材料表面抗破坏能力得到提升。这是由于钛酸酯偶联剂处理后,纤维与环氧树脂界面得到改善,加之偶联剂分子的缠结使得复合材料内部形成复杂的网络结构,提高了材料的抗破坏能力。此后继续增加NDZ-201的用量,相当于在材料中增添小分子物质,会在复合材料内部形成应力集中点,使得材料在受到外力作用时更容易被破坏,由此材料的硬度显现下降趋势^[16]。

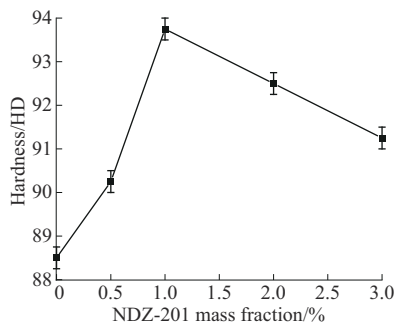


图5 不同NDZ-201含量改性复合材料硬度

Fig. 5 Hardness of modified composites with different NDZ-201 contents

2.3 形貌分析

为比较钛酸酯偶联剂处理前后环氧树脂复合材料的内部结构形态变化,采用SEM观察经1%偶联剂处理的复合材料断裂面,并与未处理的复合材料相比较,如图6所示。由图6a可见,未使用NDZ-201改性的复合材料断裂面粗糙,且有很大的断裂纹和孔洞,纤维未与环氧树脂紧密结合,纤维的分布存在明显的稀疏差异并且错综杂乱,这使得在受到外部载荷时,其应力传递效果并不理想。图6b是用1%NDZ-201改性的复合材料断裂面的SEM图。相较于未改性材料,经钛酸酯改性后的复合材料断裂面更为光滑平整,通过添加NDZ-201与角果藜纤

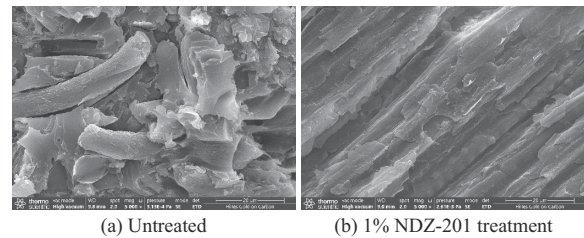


图6 角果藜/环氧树脂复合材料SEM图

Fig. 6 SEM images of ceratocarpus arenarius/epoxy composites.

维表面羟基反应,提高了纤维与环氧树脂之间的界面相容性,复合材料中角果藜纤维分布均匀、排列有序,纤维与环氧树脂通过NDZ-201紧密结合,这极大地增强了材料的整体力学性能,使其更加稳定,当材料受到外部载荷时,角果藜纤维能够有效地传递和分散这些力量,复合材料的力学性能得到增强。

2.4 动态热力学分析

通过以上对材料表征,可以看出使用NDZ-201处理前后复合材料力学性能和结构形态发生了变化,当使用NDZ-201质量分数为1%时,复合材料具有优异的力学性能。为进一步了解NDZ-201对材料性能的影响,选取未处理与1%NDZ-201处理的环氧树脂复合材料进行DMA分析。

储能模量 E 反映材料的弹性大小。图7为复合材料储能模量及损耗因子($\tan\delta$)随温度的变化。由图7a可以看出,随着温度的升高,所有复合材料的储能模量都呈现下降趋势,这是由于温度升高,促进高分子的运动能力,从而导致储能模量逐渐下降。在室温附近,相同温度下经偶联剂改性的环氧树脂复合材料的储能模量远高于未改性的复合材料。如在40℃时,未改性的环氧树脂复合材料的储能模量为4 300 MPa,而经过钛酸酯改性的复合材料的储能模量高达5 100 MPa,提高了27.5%,储能模量的提高表明复合材料的刚度增加。这是由于纤维与树脂之间的界面性质得到了明显的改善,二者通过NDZ-201的纽带链接紧密结合,形成了稳定机械互锁复合结构^[17],降低了复合材料的柔顺性^[18]。

损耗因子是对材料能量耗散的量度,是损耗模量与储能模量比值。由图7b可以看出,复合材料经过1%NDZ-201处理后的损耗因子大于未经处理复合材料。随着温度的上升,损耗因子逐渐增大,在过渡区域内达到最大值。随着温度的进一步升高,正切值迅速下降,曲线上峰值所出现的温度点正好对应环氧树脂的 T_g ,未处理复合材料的 T_g 为94℃,

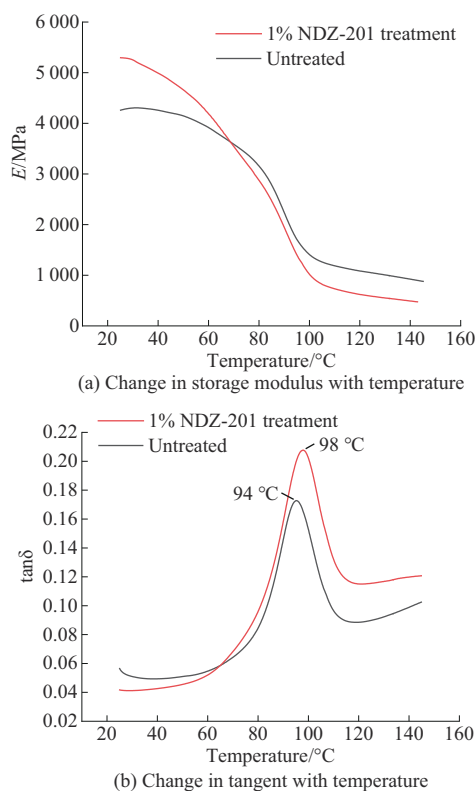


图7 复合材料储能模量及正切值随温度的变化

Fig. 7 Variation of E and $\tan\delta$ of composite with temperature.

经NDZ-201处理的复合材料 T_g 达到98℃。改性后的 T_g 比改性前提高了4℃。结果表明,加入NDZ-201改善纤维与树脂间的界面性能,增加了分子间作用力,限制环氧树脂分子链段运动能力,从而提高复合材料刚度和热稳定性^[19]。

3 结论

通过模压方法制备了NDZ-201改性的角果藜纤维/环氧树脂复合材料,并对复合材料的力学性能、结构形态和热稳定性进行了详细研究。

(1) FTIR分析表明使用NDZ-201处理角果藜纤维后,NDZ-201成功与纤维表面羟基反应,纤维表面的羟基基团数量得到减少,增强了角果藜纤维与环氧树脂的界面结合能力。

(2)力学测试表明通过NDZ-201处理的角果藜/环氧树脂复合材料的弯曲强度和硬度随着使用NDZ-201含量的增加而增大,并在使用1%NDZ-201处理角果藜纤维复合材料弯曲强度(73.3 MPa)和硬度(93.8HD)均达到最大值,比未经偶联剂改性弯曲强度提高21.8%,硬度提高6.0%。进一步增加NDZ-201的含量,复合材料力学性能随之下降。

(3) SEM测试表明经过NDZ-201处理的角果藜/环氧树脂复合材料断裂面相比未经处理的断裂

面更加排列紧密、整齐有序,且无孔洞,复合材料的界面性能得到有效改善。

(4) DMA测试表明使用NDZ-201处理的角果藜/环氧树脂复合材料在常温下,储能模量得到提高,角果藜纤维与环氧树脂界面交联,降低复合材料柔顺性, T_g 从94℃提高到98℃。

参考文献

- [1] NARENDIRANATH T B, SURAJ S, SHIVAM K, et al. Natural fibre composites-an alternative to plastics in the automotive industry:A review[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L:Journal of Materials:Design and Applications, 2022, 236(2):237-266.
- [2] FILHO GARCIA C D F, LUZ D S F, NASCIMENTO C F L, et al. Mechanical properties of boehmeria nivea natural fabric reinforced epoxy matrix composite prepared by vacuum-assisted resin infusion molding[J]. Polymers, 2020, 12(6). DOI: 10.3390/polym12061311.
- [3] 向志东,陶渊达,边祥成,等.环氧树脂界面改性剂对PPS/CFE复合材料性能的影响[J].工程塑料应用,2023,51(10):148-153. XIANG Zhidong, Tao Yuanda, Bian Xiangcheng, et al. Effect of epoxy resin interface modifier on properties of PPS/CFE composites[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(10):148-153.
- [4] SILU H, QIUNI F, LIBO Y, et al. Characterization of interfacial properties between fibre and polymer matrix in composite materials : A critical review[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 13:1 441-1 484.
- [5] HAMED F, OZGE K, AMIR A. Insights into the effect of fiber - matrix interphase physiochemical-mechanical properties on delamination resistance and fracture toughness of hybrid composites[J]. Composites Part A, 2023, 166:107 390-107 402.
- [6] ARIAWAN D, SALIM S M, TAIB M R, et al. Interfacial characterisation and mechanical properties of heat treated non-woven kenaf fibre and its reinforced composites[J]. Composite Interfaces, 2018, 25(2):187-203.
- [7] BRUGNAGO J R, SATYANARAYANA G K, WYPYCH F, et al. The effect of steam explosion on the production of sugarcane bagasse/polyester composites[J]. Composites Part A, 2011, 42(4): 364-370.
- [8] LIU X, CHENG L. Influence of plasma treatment on properties of ramie fiber and the reinforced composites[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2017, 31(15):1 723-1 734.
- [9] 邓华,李淳,曾秋苑,等.微波辐射改性秸秆/HDPE复合材料的界面性能[J].塑料,2010,39(6):80-83,48. DENG Hua, LI Chun, ZENG Qiuyuan, et al. Variation of microstructure of straw fiber irradiated by microwave[J]. Plastics, 2010, 39(6):80-83, 48.
- [10] 马扶宸,杜涛,刘伟,等.薰衣草蒸馏废渣/环氧树脂复合材料的

- 制备及力学性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(2):51–56.
- MA Fuchen, DU Tao, LIU Wei, et al. Preparation and mechanical properties of lavender distillation residue/epoxy resin composites [J]. *Engineering Plastics Application*, 2024, 52(2):51–56.
- [11] ZEGAOUI A, MA R, DAYO Q A, et al. Morphological, mechanical and thermal properties of cyanate ester/benzoxazine resin composites reinforced by silane treated natural hemp fibers[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2018, 26(5): 1 219–1 228.
- [12] 杨强, 王刚, 李春山. Cu基催化剂表面改性及其催化二氧化碳加氢制甲醇性能研究[J]. *过程工程学报*, 2024. DOI:10.12034/j.issn.1009-606X.224059.
- YANG Qiang, WANG Gang, LI Chunshan. Surface modification and catalytic performance study of Cu based carbon dioxide to methanol hydrogenation catalyst[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2024. DOI: 10.12034/j. issn. 1009-606X.224059.
- [13] 焦雪, 肖月, 孙茂正. 钛酸酯偶联剂改性纳米SiO₂对树脂基托力学性能的影响[J]. *北京口腔医学*, 2016, 24(4):198–200.
- JIAO Xue, XIAO Yue, SUN Maozheng. Effect of titanate coupling agent modified nano SiO₂ on the mechanical properties of resin[J]. *Beijing Journal of Stomatology*, 2016, 24(4):198–200.
- [14] ELSHEREHSI N W, GHAZALI M, MUCHTAR A, et al. Review of titanate coupling agents and their application for dental composite fabrication[J]. *Dental Materials Journal*, 2017;36(5):539–552.
- [15] 董勇修, 王志彬, 曹有华, 等. 增塑体系对氢化丁腈橡胶性能的影响[J]. *橡胶工业*, 2024, 71(1):24–28.
- DONG Yongxiu, WANG Zhibin, CAO Youhua, et al. Effect of plasticizer system on properties of HNBR[J]. *China Rubber Industry*, 2024, 71(1):24–28.
- [16] 刘磊, 郭琰, 段飞, 等. 硬质聚氨酯泡沫材料制备与成型工艺的研究进展[J]. *机械科学与技术*, 2023, 42(2):267–281.
- LIU Lei, GUO Yan, DUAN Fei, et al. Advances in fabrication and moulding process of rigid polyurethane foam materials[J]. *Mechanical Science and Technology for Aerospace Engineering*, 2023, 42(2):267–281.
- [17] 付常青, 燕韵天, 常旬, 等. 环氧树脂/竹纤维复合材料性能[J]. *工程塑料应用*, 2023, 51(7):13–19.
- FU Changqing, YAN Yuntian, CHANG Xun, et al. Properties of epoxy/bamboo fiber composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2023, 51(7):13–19.
- [18] MARINA S A, MÁRIO A B S N, LUCAS R F F, et al. Environmentally friendly adhesives derived from glycerol-based polymers [J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2022, 36(1): 98–108.
- [19] 郭银龙, 向艳丽, 向玉玲, 等. 丙烯酸酯改性胺固化剂对环氧树脂防火涂料玻璃化转变温度及性能的调控[J]. *高分子材料科学与工程*, 2023, 39(7):56–63.
- GUO Yinlong, XIANG Yanli, XIANG Yuling, et al. Regulation of acrylate modified amine curing agent on glass transition temperature and properties of epoxy fire retardant coatings[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2023, 39(7):56–63.